

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-191646

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 41/09  
B41J 2/045  
B41J 2/055  
B41J 2/16  
H01L 41/22

(21)Application number : 10-096753

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 25.03.1998

(72)Inventor : MURAI MASAMI  
SUMI KOJI  
OKA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09 72209  
09288757Priority date : 25.03.1997  
21.10.1997

Priority country : JP

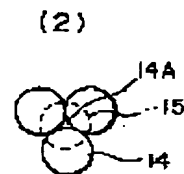
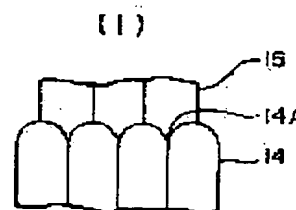
JP

(54) PIEZOELECTRIC THIN-FILM ELEMENT, INK JET PRINT RECORDING HEAD USING THE SAME AND MANUFACTURE OF THE PIEZOELECTRIC THIN-FILM ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric element, capable of accurately achieving crystal orientation for obtaining good piezoelectric characteristic, a crystal form, and a crystal grain diameter.

SOLUTION: This element is provided with a piezoelectric thin film 15, consisting of a polycrystalline substance and upper electrodes and lower electrodes 14 which are arranged pinching the thin film 15 between them, and a titanium film 14A which is used as nucleus for a piezoelectric crystal, is formed into island-shape on the crystal grain boundaries in the electrodes 14. Moreover, it is preferable that this element consist of a lead zirconate titanate (PZT) film, having crystal orientation of 100 and the lower electrodes consist of a platinum film having a crystal orientation of 111.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-191646

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号  
H 0 1 L 41/09  
B 4 1 J 2/045  
2/055  
2/16  
H 0 1 L 41/22

F I  
H 0 1 L 41/08 C  
B 4 1 J 3/04 1 0 3 A  
1 0 3 H  
H 0 1 L 41/22 Z

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96753

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月25日

(31) 優先権主張番号 特願平9-72209

(32) 優先日 平 9 (1997) 3月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-288757

(32) 優先日 平 9 (1997) 10月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 村井 正己

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 角 浩二

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 邱 宏

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 稲葉 良幸 (外 2 名)

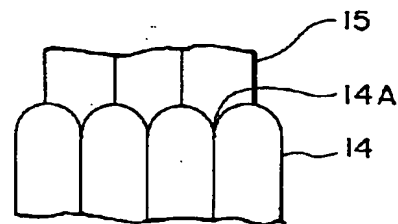
(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子、これを用いたインクジェット式記録ヘッド、並びに圧電体薄膜素子の製造方法

(57) 【要約】

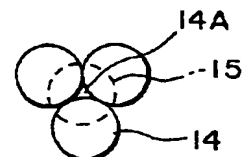
【目的】 良好な圧電体特性を得るための結晶配向、結晶形状、及び結晶粒径を確実に達成することができる圧電体素子を提供する。

【構成】 多結晶体からなる圧電体薄膜 1 5 と、圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極と下部電極 1 4 とを備え、下部電極の結晶粒界に圧電体の結晶の核となるチタン 1 4 A が島状に形成されている。

(1)



(2)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多結晶体からなる圧電体薄膜と、当該圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極と下部電極と、を備えた圧電体薄膜素子であって、前記下部電極の圧電体側にこの圧電体の結晶の核となる結晶源が島状に形成されてなる圧電体薄膜素子。

【請求項 2】 前記圧電体薄膜素子が 100 の結晶配向を持った PZT からなり、かつ、前記下部電極が 111 の結晶配向を持った白金からなる請求項 1 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 3】 前記下部電極の結晶を前記圧電体薄膜が圧電特性を発揮する上で好適な粒径に設定し、前記圧電体薄膜の結晶の粒径が前記結晶源を核として成長することにより、前記下部電極の粒径とはほぼ等しいかそれ以上の値となる請求項 1 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 4】 前記結晶源が前記下部電極の結晶粒上に形成されている請求項 1 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 5】 前記結晶源が前記下部電極の結晶粒の粒界に形成置されている請求項 1 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 6】 前記圧電体薄膜の結晶粒が前記下部電極の複数の結晶粒に跨って形成されている請求項 4 又は 5 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 7】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項 1 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 8】 前記結晶源がチタンから構成されている請求項 7 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 9】 前記結晶源が前記下部電極上に 40 乃至 60 オングストロームの膜厚を持つように形成されている請求項 4 又は 5 記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 10】 前記圧電体薄膜が前記結晶源を核にして成長した結晶粒からなり、この結晶粒は面方位 (100) の結晶配向を持ち、柱状の粒径 0.1  $\mu\text{m}$  乃至 0.5  $\mu\text{m}$  の結晶構造を持つ請求項 1 乃至 9 のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子。

【請求項 12】 前記請求項 1 乃至 11 のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子を機械的エネルギーとして用いたアクチュエータ。

【請求項 13】 多結晶体からなる圧電体薄膜を挟んで上部電極と下部電極とを配置する工程を備えた圧電体薄膜素子の製造方法であって、前記下部電極の圧電体側にこの圧電体の結晶の核となる結晶源を島状に形成する工程を備える圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項 14】 前記圧電体薄膜はゾルゲル法によって製造される請求項 13 記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項 15】 前記圧電体薄膜は、MOD プロセスによって製造される請求項 13 記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項 16】 前記圧電体薄膜素子が複数の層から形成され、各層の間に結晶源が形成されている請求項 13

記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項 17】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 18】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 19】 インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止すると共に、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止すると共に、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなるインクジェット式記録ヘッドであって、前記圧電体薄膜素子が、請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子からなるインクジェット式記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は圧電体薄膜素子、これを用いたアクチュエータ、並びにこの圧電体薄膜素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】このアクチュエータは電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換し、またはその逆を行うものであって、圧力センサ、温度センサ、インクジェット式記録ヘッド等に用いられる。このインクジェット式記録ヘッドでは、圧電体薄膜素子をインク吐出の駆動源となる振動子として用いている。

【0003】この圧電体薄膜素子は、一般的に、多結晶体からなる圧電体薄膜と、この圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極及び下部電極と、を備えた構造を有している。

【0004】この圧電体薄膜の組成は、一般的に、チタン酸ジルコン酸鉛（以下、「PZT」という）を主成分とする二成分系、または、この二成分系の PZT に第三成分を加えた三成分系とされている。これらの組成の圧電体薄膜は、例えば、スパッタ法、ゾルゲル法、MOD プロセス (Metal organic decomposition process)、レーザアブレーション法及び CVD 法等により形成することができる。

【0005】これらの例として、二成分系 PZT を用いた強誘電体が、"Applied Physics Letters, 1991, Vol. 58, No. 11, pages 1161-1163" に記載されている。また、特開平 6-40035 号公報や、"Journal of The American Ceramic Society, 1973, Vol. 56, No. 2, pages 91-96" には、二成分系 PZT を用いた圧電体が開示されている。前記圧電体薄膜素子を、例えばインクジェット式記録ヘッドに適用する場合、0.4  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$  程度の膜厚を備えた圧電体薄膜 (PZT 膜) が望まれる。この圧電体薄膜には高い圧電ひずみ定数が要求されるので、通常、700℃以上の温度で熱処理を行い、この圧電体薄膜の結晶粒を成長させることが必要であるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、0.5  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を備えた圧電体薄膜(PZT膜)を形成する場合、高い圧電ひずみ定数を得るために熱処理を行うと、膜内にクラックが発生するという問題がある。

【0007】また、ゾルまたはゲル組成物を塗布して高温で焼成して圧電体薄膜を結晶化させ、これを繰り返すことで、圧電体薄膜の膜厚を厚くする方法が、"Philips J. Res. 47 (1993) pages 263-285" に開示されている。

【0008】しかしながら、この方法によって得られた圧電体薄膜は、層状の積層界面を有し、良好な圧電特性を得ることができないとともに、加工性が悪いという問題がある。また、何度も熱処理を行うと、結晶が無配向になる等の圧電特性の劣化にもつながる。

【0009】ここで、前記圧電体薄膜は、通常、基板上に形成された下部電極上に形成されるが、この圧電体薄膜を形成する際に行われる熱処理により、基板に反りやひずみが生じるという問題がある。また、下部電極と圧電体薄膜との間に、良好な密着性が得られることも必要である。

【0010】本発明者が圧電体薄膜の圧電歪定数高めるために種々検討したところ、特願平8-245353号において提案するように、圧電体薄膜の結晶が100面に配向した柱状構造を持ち、かつ粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 乃至0.5  $\mu\text{m}$ の結晶構造を持つことが有効であることを見出した。

【0011】特にゾルゲル法又はMOCプロセスによる圧電体薄膜の結晶化は下部電極側から起こるため、下部電極とPZTの界面が重要となる。さらに、圧電体薄膜が面方位(100)の配向を持つことが有効であるが、下部電極は強く(111)に配向しているために、圧電体薄膜を形成する時の配向性に配慮しなければならない。

【0012】本発明はこのような結晶配向及び結晶粒径を確実に達成することができる圧電体素子及びその製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、この圧電体素子を備えたアクチュエータ、特に、インクジェット式記録ヘッドを提供することを目的とする。

【0013】さらに、本発明は既述の問題点を解決することを課題とするものであり、製造中膜内にクラックの発生がなく、高い圧電ひずみ定数を有するとともに、下部電極との密着性が良好である圧電体薄膜素子を提供することも目的とする。さらに本発明の他の目的は、圧電体薄膜の結晶が(100)の配向を持つ圧電体素子を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明は、多結晶体からなる圧電体薄膜と、該圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極と下部電極と、を備えた圧電体薄膜素子であって、前記下部電極の圧電体側

表面にこの圧電体の結晶の核となる結晶源が島状に形成されてなることを特徴とする。

【0015】前記結晶源は下部電極の構成元素、好ましくはチタンから構成されてなり、かつ前記下部電極を構成するプラチナ等の結晶粒の上や結晶粒同士の粒界上に形成される。結晶源を島状にするために、構成元素からなる薄層(40乃至60オングストローム)を下部電極上に形成する。

【0016】前記圧電体薄膜は面方位(100)の結晶配向を持つ、柱状の粒径0.1  $\mu\text{m}$ 乃至0.5  $\mu\text{m}$ の結晶構造を備える。好適には、下部電極の上に形成された結晶源を核として成長した圧電体薄膜の結晶が下部電極の複数の結晶粒に跨って形成される。こうすることにより、圧電体薄膜と下部電極との間の密着性が向上される。

【0017】本発明の圧電体薄膜素子は、前記下部電極の粒径を前記圧電体が圧電特性を発揮する上で好ましい粒径に設定し、前記圧電体の結晶の粒径が前記結晶源を核として成長することにより、前記下部電極の粒径にほぼ等しい値かそれ以上になることを特徴とする。

【0018】本発明のアクチュエータは、前記圧電体薄膜素子を機械的エネルギー源として用いる。さらに、本発明の圧電体薄膜の製造方法は、多結晶体からなる圧電体薄膜を挟んで上部電極と下部電極とを配置する工程を備え、前記下部電極の圧電体側にこの圧電体の結晶の核となる結晶源を島状に形成する工程を備えることを特徴とするものである。

【0019】さらに、本発明のインクジェット式記録ヘッドは、既述の圧電体薄膜素子を振動子として備えたことを特徴とする。一つの実施形態では、このインクジェット式記録ヘッドは、インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止すると共に、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止すると共に、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなり、前記圧電体薄膜素子が既述の圧電体薄膜素子からなることを特徴とする。

【0020】本発明に係わる圧電体薄膜によれば、下部電極を構成するプラチナ結晶粒間の上や結晶粒の上に島状の結晶種(結晶源)を形成することにより、この種結晶を核にして成長した圧電体薄膜が面方位100に配向した柱状の結晶構造を持つようにすることができる。

【0021】さらに、前記下部電極の結晶を前記圧電体が圧電特性を発揮する上で好ましい粒径に設定し、前記圧電体の結晶が前記結晶源を核として成長することにより、前記圧電体の結晶粒径を下部電極の粒径にほぼ等しい値以上にすることができる。すなわち、圧電体薄膜の結晶が、複数の下部電極を跨った構造を持つことができるために、下部電極の粒径を超える粒径を持つことが可能となる。

【0022】また、下部電極結晶の配向性に影響を受け、粒界に結晶源を形成することにより、圧電体薄膜の結晶がこの結晶源を核として成長し、もって圧電体薄膜結晶の配向性を目的のものにすることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本実施の形態では、圧電体薄膜としてPZT膜を形成した場合について説明する。

【0024】（実施の形態1）図1は本発明に係る圧電体素子の構成を示す模式図である。図1に示すように、この圧電体薄膜素子は、シリコン基板11と、シリコン基板11上に形成されたシリコン酸化膜12と、シリコン酸化膜12上に形成されたチタン酸化膜13と、チタン酸化膜13上に形成された下部電極14と、下部電極14上に形成されたPZT膜15と、PZT膜15上に形成された上部電極16を、備えて構成されている。

【0025】前記下部電極14は、プラチナから形成されている。図中には表示していないがPZT膜15の密着性を向上させるために、シリコン酸化膜12とチタン酸化膜13の間にチタン膜（Ti/TiO<sub>2</sub>/Ti等）を形成することが好ましい。

【0026】PZT膜15は多結晶体からなり、この結晶体の粒界が、図2、図3に示すように、上下部電極14及び16の平面に対して略垂直方向に存在している。すなわち、PZTの結晶粒が後述のように柱状構造を成している。この結晶体は、結晶粒の膜厚方向の幅が、当該結晶粒の粒径方向の幅より長く、結晶粒の膜厚方向の幅と、当該結晶粒の粒径方向の幅との関係が、粒径方向の幅/膜厚方向の幅=1/3乃至1/10の範囲内で構成されている。

【0027】さらに、このPZT膜15の結晶構造は、面方位（100）の結晶面に強く配向して、圧電体薄膜の膜厚方向に延びる柱状結晶を示す。さらに、好適には、圧電体薄膜の一つの柱状結晶は、0.1乃至0.3μmの幅に形成されている。

【0028】ここで、「配向度」とは、例えば、広角XRD法にてPZT膜の面方位（XYZ）面の反射強度をI（XYZ）で表した時に、

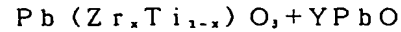
$I(XYZ) / \{I(100) + I(110) + I(111)\}$

と表わされるものであると定義する。本発明では、圧電体薄膜の面方位（100）が、0.15以上であることにより圧電体薄膜がその膜厚方向に伸びるほぼ柱状構造となる。

【0029】圧電ひずみ定数は、比誘電率と電圧出力係数の積に比例する。この比誘電率は、電界印加方向の結晶粒の大きさが大きいほど大きく、圧電出力係数は、圧電体薄膜の結晶粒が幅方向（図1の向かって上下方向）に大きく、結晶粒界の幅が狭いほど大きい、という理由

から、本発明では既述のような柱状構造を備えることにより、PZT膜15の圧電ひずみ定数を向上することができる。

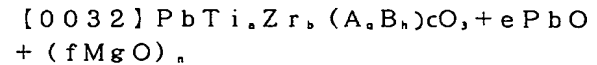
【0030】このPZT膜15は、二成分系を主成分とするもの、この二成分系に第三成分を加えた三成分系を主成分とするものが好適に用いられる。二成分系PZTの好ましい具体例としては、



（ここで、 $0.40 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq Y \leq 0.3$ ）

の化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

【0031】また、三成分系PZTの好ましい具体例としては、前記二成分系のPZTに、例えば、第三成分を添加した以下に示す化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。



（ここで、Aは、Mg, Co, Zn, Cd, Mn及びNiからなる群から選択される2価の金属またはSb,

Y, Fe, Sc, Yb, Lu, In及びCrからなる群

から選択される3価の金属を表す。また、Bは、Nb,

Ta及びSbからなる群から選択される5価の金属、またはW及びTeからなる群から選択される6価の金属を表す。また、 $a + b + c = 1$ ,  $0.35 \leq a \leq 0.5$

$5$ ,  $0.25 \leq b \leq 0.55$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.4$ ,

$0 \leq e \leq 0.3$ ,  $0 \leq f \leq 0.15$ ,  $c, g = f = 1$

$/2$ ,  $n = 0$ であるが、但し、Aが3価の金属であり、かつBが6価の金属でなく、また、Aが2価の金属であり、かつBが5価の金属である場合、 $g$ は $1/3$ であり、 $h$ は $2/3$ であり、また、AはMg、BがNbの場合に限り、 $n$ は1を表す。）

三成分系のより好ましい具体例としては、マグネシウムニオブ酸鉛、すなわちAがMgであり、BがNbであり、 $g$ が $1/3$ 、 $h$ が $2/3$ であるものが挙げられる。

【0033】さらに、これら二成分系PZT及び三成分系PZTのいずれであっても、その圧電特性を改善するために、微量のBa, Sr, La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, W, Mo及びCa等が添加されてもよい。とりわけ、三成分系では、0.10モル%以下のSr, Baの添加が圧電特性の改善に一層好ましい。また、三成分系では、0.10モル%以下のMn, Niの添加が、その焼結性を改善するので好ましい。

【0034】次に、この構造を備えた圧電体薄膜素子の製造方法について図面を参照して説明する。図4(a)ないし図4(c)は、前述した圧電体薄膜素子の製造工程を示す断面図である。図4(a)に示す工程では、シリコン基板11に熱酸化を行い、シリコン基板11上に、膜厚が0.3~1.2μm程度のシリコン酸化膜12を形成する。次に、スパッタ法により、シリコン酸化膜12上に、膜厚が0.01μm乃至0.04μm程度のチタン酸化膜13を形成する。次いで、スパッタ法により、チ

タン酸化膜13上に、プラチナからなる下部電極14を、結晶粒径が0.01乃至0.3 $\mu\text{m}$ で、0.2〜0.8 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚で形成する。

【0035】次に、図4(b)に示す工程では、図4(a)に示す工程で形成した下部電極14上に、チタンをスパッタ法により島状に形成する。このチタンを、例えば、40乃至60オングストロームの膜厚にすることにより島状チタンが形成可能である。

【0036】このチタンを結晶源として成長した圧電体薄膜の結晶構造は、100面への配向を有し、かつ、結晶粒が0.1 $\mu\text{m}$ 乃至0.5 $\mu\text{m}$ になる。このことの詳細を後ほど説明する。

【0037】このPZT膜15をゾルゲル法によって製造した場合について説明する。ここでは、ゾルゲル法を用いてPZTを多層コートによって製造することとする。このゾルゲル法は次のとおりである。

【0038】この製造方法は、PZT膜15を形成可能な金属成分の水酸化物の水和錯体、すなわちゾルを脱水処理してゲルとし、このゲルを加熱焼成して無機酸化物を調整する方法である。この製造方法は次の各工程からなる。

#### 【0039】a. ゾル組成物の成膜工程

本実施の形態において、PZT膜を構成する金属成分のゾルは、PZT膜を形成可能な金属のアルコキシドまたはアセテートを、例えば酸で加水分解して調整することができる。本発明においては、ゾル中の金属の組成を調整することで、前述したPZT膜の組成を得ることができる。すなわち、チタン、ジルコニウム、鉛、さらには他の金属成分それぞれのアルコキシドまたはアセテートを出発原料とする。

【0040】ここでは、最終的にPZT膜（圧電体薄膜）とされるまでに、PZT膜を構成する金属成分の組成がほぼ維持されるという利点がある。すなわち、焼成およびアニール処理中に金属成分、とりわけ鉛成分の蒸発等による変動が極めて少なく、したがって、これらの出発原料における金属成分の組成は、最終的に得られるPZT膜中の金属組成と一致することになる。つまり、ゾルの組成は生成しようとする圧電体薄膜（本実施の形態ではPZT膜）に応じて決定される。

【0041】また、本実施の形態では、前述した鉛成分の蒸発により鉛成分の不足のないPZT膜を得るため、ゾルにおいて鉛成分を化学量論から要求される量よりも20モル%まで好ましくは15モル%まで過剰にすることが好ましい。

【0042】本実施の形態では、このゾルは有機高分子化合物と混合された組成物として用いられるのが好ましい。この有機高分子化合物は、乾燥及び焼成時に薄膜の残留応力を吸収して、この薄膜にクラックが生じることが有効に防止する。具体的には、この有機高分子を含むゲルを用いると、後述するゲル化された薄膜に細孔が生

じる。この細孔が、さらに後述するブレアニール及びアニール工程において薄膜の残留応力を吸収するものと考えられる。

【0043】ここで、好ましく用いられる有機高分子化合物としては、ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアミック酸、アセチルセルロース及びその誘導体、ならびにそれらの共重合体が挙げられる。

【0044】なお、本実施の形態では、ポリ酢酸ビニルを添加することで、0.05 $\mu\text{m}$ 程度の細孔を多数有する多孔質ゲル薄膜を、ヒドロキシプロピルセルロースを添加することで、1 $\mu\text{m}$ 以下の大きさでかつ広い分布を持った多孔質ゲル薄膜を形成することができる。

【0045】本実施の形態では、ポリエチレングリコールとして、平均分子量285〜420程度のものが好適に用いられる。また、ポリプロピレングリコールとしては、平均分子量300〜800程度のものが好適に用いられる。

【0046】本実施の形態に係る製造方法では、まず、このゾル組成物を、PZT膜15を形成しようとする下部電極14（図4(b)参照）上に塗布する。この時の塗布方法は特に限定されず、通常行われている方法、例えば、スピンコート、ディップコート、ロールコート、バーコート等によって行うことができる。また、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等によって塗布することもできる。

【0047】また、前記塗布により形成される一層あたりの膜の厚さは、それ以降の工程を考慮すると、後述するゲル化工程において形成される多孔質ゲル薄膜の厚さが0.1乃至0.3 $\mu\text{m}$ となるように制御することが望ましく、より好ましくは、0.15 $\mu\text{m}$ 程度とすることがよい。

【0048】次に、塗布されたゾル組成物を自然乾燥、または200℃以下の温度で加熱する。ここで、この乾燥（加熱）された膜上に、前記ゾル組成物をさらに塗布して膜厚を厚くすることもできる。この場合は、下地となる膜は、80℃以上の温度で乾燥されることが望ましい。

【0049】b. ゾル組成物からなる膜のゲル化工程  
次に、前述したゾル組成物の成膜工程で得た膜を焼成し、残留有機物を実質的に含まない非晶質の金属酸化物からなる多孔質ゲル薄膜を形成する。

【0050】焼成は、ゾル組成物の膜をゲル化し、かつ膜中から有機物を除去するのに十分な温度で、十分な時間加熱することによって行う。本実施の形態では、焼成温度を300〜500℃にすることが好ましく、350〜400℃にすることがさらに好ましい。焼成時間は、温度及び使用する炉の形式によって変化するが、例え

ば、脱脂炉を用いた場合には、10～120分程度が好ましく、15～60分程度とすることがより好ましい。また、ホットプレートを用いた場合には、1～60分程度が好ましく、5～30分程度とすることがさらに好ましい。以上の工程によって、下部電極14上に多孔質ゲル薄膜が形成された。

#### 【0051】c. プレアニール工程

次に、前述した工程bで得た多孔質ゲル薄膜を加熱焼成し、この膜を結晶質の金属酸化膜からなる膜に変換する。焼成は、多孔質ゲル薄膜を結晶質の金属酸化物からなる膜に変換するために必要な温度で行うが、結晶中にペロブスカイト型結晶が大部分を占めるまで行う必要はなく、ゲル薄膜が均一に結晶化した時点で終了させればよい。

【0052】本実施の形態では、焼成温度として500～800℃の範囲が好ましく、550～750℃の範囲で焼成することが、より好ましい。焼成時間は、焼成温度及び使用する炉の形式によって変化するが、例えばアニール炉を使用する場合は、0.1～5時間程度が好ましく、0.5～2時間程度がより好ましい。また、RTA (Rapid Thermal Annealing) 炉を用いた場合、0.1～10分程度が好ましく、1～5分程度がより好ましい。

【0053】また、本実施の形態では、このプレアニール工程を二段階に分けて実施することができる。具体的には、まず、第一段階として、500～600℃の範囲の温度でアニールを行い、次に、第二段階として、600～800℃の範囲の温度でアニールを行うことができる。また、さらに好ましくは、第一段階として、500～550℃の範囲の温度でアニールを行い、次に、第二段階として、600～750℃の範囲の温度でアニールを行うことができる。この工程によって、多孔質ゲル薄膜を結晶質の金属酸化膜からなる膜に変換させた。

#### 【0054】d. 繰り返し工程

次に、以後、前述した工程a、bをさらに3回繰り返し、多結晶ゲル薄膜を4層積層した後、工程Cのプレアニール工程により金属酸化膜からなる膜に変換する。

【0055】次いで、島状のチタンをPZT上に既述の方法によって島状に形成し、既述の工程a、b及びcをさらに4回繰り返す。

【0056】この繰り返し工程の結果得られる積層膜の積層数は、最終的なPZT膜15の膜厚を考慮して適宜決定すればよい。ここでは、一層当たり0.15μmであることが良い。なお、後述する次工程(工程e)においてクラック等が発生しない膜厚であることが好ましいことは言うまでもない。

【0057】この繰り返し工程では、先に形成した膜上に新たに多孔質ゲル薄膜を形成し、その後のプレアニールの結果、新たに形成された多孔質ゲル薄膜は、先に形成された膜と実質的に一体化された膜となる。

【0058】ここで、実質的に一体化された膜とは、積層された層間に不連続層がない場合のみならず、本実施の形態に係る最終的に得られるPZT膜15の場合と異なり、積層された層間に不連続層があってもよい。そして、さらに工程a、bを繰り返す場合には、さらに新たな多孔質ゲル薄膜が形成され、その後のプレアニールの結果、この新たな多孔質ゲル薄膜は、前記で得た結晶質の積層膜と実質的に一体化された膜となる。

#### 【0059】e. ペロブスカイト型結晶成長工程

次に、前記工程dで得た膜に、焼成温度600～1200℃、さらに好ましくは800～1000℃の範囲でアニールを行う。焼成時間は、焼成温度や、使用する炉の形式によって変化するが、例えば、アニール炉を用いた場合、0.1～5時間程度が好ましく、0.5～2時間程度がより好ましい。また、RTA炉を用いた場合には、0.1～10分程度が好ましく、0.5～3分程度がより好ましい。

【0060】また、本実施の形態では、このペロブスカイト型結晶成長工程、すなわち、アニールを二段階に分けて実施することができる。具体的には、第一段階では、600～800℃程度の温度でアニールを行い、第二段階では、800～1000℃の温度でアニールを行う。また、さらに好ましくは、第一段階では、600～750℃程度の温度でアニールを行い、第二段階では、800～950℃の温度でアニールを行うことができる。

【0061】以上の操作によって、下部電極14上に、チタンを核として成長した柱状の多結晶からなる、粒径が0.1μm乃至0.5μmで膜厚が1.2μmのPZTが形成される。ここで、チタンがPZTの結晶化について与える効果について説明する。この効果は、本発明者によって電子顕微鏡を用いて確認されている。

【0062】図1において、下部電極14の粒界上には、島状のチタンがスパッタ法によって形成されている。下部電極の結晶粒径は0.01乃至0.3μmである。下部電極をこのような結晶粒径を持った柱状結晶にすることはプラチナがFCC構造であるため、柱状結晶になりやすく、結晶粒径はスパッタ時の成膜速度により制御できるという理由から可能である。

【0063】下部電極の表面に島状のチタン結晶を形成しようとする、プラチナの表面エネルギーの低いプラチナ結晶間の粒界にチタンの島状結晶が形成される傾向となる。このとき、チタンを核として成長するPZT結晶粒は、複数のチタン結晶に跨って及んで形成される。

【0064】図6は、電子顕微鏡によって確認されたPZT結晶の形成過程を示す模式図であり、(1)はPZT結晶の高さ方向に沿った図であり、(2)はPZT結晶の径(幅)方向に沿った図である。図7は実際の電子顕微鏡写真であり、Pt電極の上に柱状のPZTの結晶が形成されている。図6のチタン結晶15は、下部電極結晶14の粒界14Aに形成されている。



【0065】チタン結晶を核としてPZTを成長させると、PZTは隣接する下部電極の複数の白金結晶に跨るようにその結晶粒が成長する。通常、Ptは111の配向が安定で生産も容易であるが、白金の配向の影響をより受け難い結晶粒界にチタンの種結晶を形成すると、PZTの結晶を白金の結晶面方位の影響を受けない100方向の柱状結晶に形成されやすくなる。さらに、PZTの結晶粒は複数の下部電極の結晶粒に跨って形成されているので、下部電極との密着性がより向上することが期待される。

【0066】図8は島状チタンを形成した下部電極上に圧電体薄膜PZTを成膜した場合のX線回折解析(XRD)のチャート図であり、図9は島状チタンを形成しない場合のチャート図である。図8と図9とを互いに比較すると、島状チタンを形成しない時には、PZT膜の配向は(111)配向のみとなり、圧電体定数も90pC/Nと低い。一方、島状チタンを形成した場合は、PZTの(100)配向が出現し、その割合も(111)配向に対して多くなることにより、圧電定数も133pC/Nと高くなる。

【0067】さらに、チタンが島状に形成されたPZTの上に他のPZT層を3層順次形成し、さらにチタンを島状に形成し、さらにPZTを4層順次形成したものを結晶化させると、チタンを核にしてPZTが既述のように結晶化し、他のPZTも隣接するPZTの結晶粒径や結晶構造に合わせて結晶化する。PZT層とPZT層の層との間の島状チタンもチタン上のPZTの結晶化を既述のように制御する。島状のチタンがない場合は、PZTの結晶はプラチナの影響を受けて111面に配向するために、既述のような100面への配向性を持った柱状構造とならずに優れた圧電特性を示さない。

【0068】図10は、下部電極の結晶粒上にチタンからなる結晶源が形成された場合の説明図である。下部電極の結晶粒14の上には、島状のチタンがスパッタ法によって形成される。下部電極の結晶粒径は0.1乃至0.3 $\mu$ mである。

【0069】下部電極上に既述のソルゲル法によって形成されたPZTはこのチタンを核にして結晶化する。図5(2)の符号14Bは結晶化しているPZTとチタンとの合金である。それぞれのチタンを核にして成長している各PZTの結晶は、下部電極の粒界14Cで成長が止まった後、圧電体薄膜の膜厚方向に結晶がさらに成長するために、面方位100に強度をより持った柱状結晶がPZTの膜厚方向に成長する。このときPZTの各結晶の粒径は下層の下部電極の粒径によって制御されるために、下電極の粒径を調整することにより、(3)に示すように、PZTの層は柱状(PZTの厚さ方向へ向かった柱状)の結晶であり、かつ結晶粒径が0.1乃至0.5 $\mu$ mの結晶となる。

【0070】図11は、島状チタンと圧電ひずみ定数と

の関係を示した特性図である。チタンの膜厚が40乃至60オングストロームの範囲で高い圧電ひずみ定数が得られ、かつこの時の100面の配向度が高いことが確認された。本発明の111面に対する100面の配向度は20乃至30であり、好ましくは、20以上であることにより、既述の柱状結晶構造を得ることができる。

【0071】このチタンの膜厚の範囲内で、PZTの結晶粒径も好適な範囲になっていることが確認された。チタンの膜厚はスパッタパワーを一定にしスパッタ時間を比例配分して設定した。100面配向度は、広角X線解析における100面と111面の強度比で、111面の強度を100として算出した。ここで、スパッタによる膜厚を40乃至60オングストロームにすることにより、チタンが連続した膜ではなく島状になる。スパッタによる膜厚がこの範囲にある場合、膜が連続膜とならずに島状になることは、例えば、(株)エヌ・ティー・エス 薄膜作成応用ハンドブック 第25頁乃至27頁により周知である。

【0072】チタンの厚みが20オングストローム以下では、下電極の結晶質の白金を種としてPZTの結晶が成長しているために111面配向度が高くなる。また、80オングストローム以上ではチタンの膜が連続膜となりかつ膜厚が小さいためにPZTが非晶質となりPZTの結晶サイズが大きくなったと考えられる。

【0073】図12は下電極上のチタンの厚みと圧電ひずみ定数との関係を示す特性図であり、チタンが20乃至80オングストロームの膜厚の時に好適な圧電特性を得ることができる。圧電特性は、チタンの厚みが50オングストローム付近で最大値を持つ。一方、既述のように100面配向度はチタンの膜厚が40乃至60オングストロームであることにより、チタンの膜厚は20乃至80オングストロームであり、好ましくは40乃至60オングストロームである。また、チタンが50オングストローム付近でのPZTの結晶は100面の配向が強い。

【0074】なお、圧電ひずみ定数の測定は、2mm $\phi$ のPZTドットパターンのインピーダンスアナライザを用いた誘電率測定と、片持ち梁の自由端に加重をかけた時に、ドットパターンに発生する電圧より求めた電圧出力係数との積により求めた。

【0075】以上により図4(b)の工程を終了し、次に図4(c)に示す工程に移行する。この工程では図4(b)に示す工程で得たPZT膜15上に、スパッタ法によって、膜厚が、0.05~0.2 $\mu$ m程度のプラチナからなる上部電極16を形成する。

【0076】このようにして、図1に示すような圧電体薄膜素子を得た。なお、得られたPZT膜15には、クラックの発生がなく、また断面には前述した積層による層状の不連続面も存在していないことが確認された。

【0077】図5は、本発明に係る圧電体薄膜素子を振

10

20

30

40

50

動子として使用したインクジェット式記録ヘッドの一つのインク溜め部分を示す断面図である。

【0078】実施の形態3に係るインクジェット式記録ヘッドは、図5に示すように、インク溜め27が形成されたシリコン基板21と、シリコン基板21上に形成された振動板22と、振動板22上の所望位置に形成された下部電極23と、下部電極23上であって、インク溜め27に対応した位置に形成された圧電体薄膜24と、圧電体薄膜24上に形成された上部電極25と、シリコン基板21の下面に接合された第2の基板26と、を備えて構成されている。下部電極23は、既述の実施の形態で説明した下部電極と同様の構成を有している。また、圧電体薄膜24は、実施の形態1で説明したPZT膜と同様の構成を有している。

【0079】このインクジェット式記録ヘッドは、図示しないインク流路を介してインク溜め27にインクが供給される。ここで、下部電極23と上部電極25とを介して、圧電体薄膜24に電圧を印加すると、圧電体薄膜24が変形してインク溜め27内加圧してインクに圧力を加える。この圧力によって、インクが図示しないノズルから吐出され、インクジェット記録を行う。

【0080】ここで、このインクジェット式記録ヘッドは、既述の圧電特性に優れた圧電体薄膜素子を振動子として用いているため、大きな圧力でインクを吐出させることができる。

【0081】なお、結晶源としてチタンについて説明したが、これに限らず圧電体薄膜の構成元素であってかつ種結晶となり、圧電体薄膜と合金化できるものであれば、使用できる。また、下部電極を白金としたが、同じFCC構造を持つイリジウムでも、同様な効果が得られるものである。

【0082】また、ゾルゲル法に代えて、MODプロセスを利用することも可能である。このプロセスは、ゾルの作成手段がゾルゲル法と異なるだけで、工程とその条件はゾルゲル法と同じである。MODプロセスに於けるゾルの調合は、調合後のゾル液中で分散ゾルが加水分解、脱水重縮合をした後ゲルネットワークを形成する以上のゾルゲル反応をさせないことを目的、特徴とする。

【0083】具体的には、ゾル液の出発原料の一つにアルコールアミンの一つ、モノエタノールアミンを金属アルコキシドや金属酢酸塩の加水分解抑制剤として選択する。モノエタノールアミンの働きによって、金属アルコキシドや金属酢酸塩は、ゾル液中で均一な分散状態を保つ。従って、ゾルゲル法に見られるゲルネットワークを形成しないから、ゾルゲル法に比べ更に均質な結晶を得ることができる。ゾルの塗布工程から結晶を得るための焼結工程までの一切は、ゾルゲル法と同じである。前述のモノエタノールアミンの他に、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アセチルアセトン、酢酸等をゾルの加水分解抑制剤として利用できる。

【0084】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る圧電体薄膜素子は、多結晶体からなる圧電体薄膜と、該圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極と下部電極と、を備え、下部電極面に圧電体の結晶の核となる結晶源が島状に形成されてなるので、圧電体の結晶を100面に配向させた柱状にすることができて圧電特性を向上することができる。

【0085】さらに、本発明に係わる圧電体薄膜素子は、前記下部電極の結晶を前記圧電体が圧電特性を発揮する上で好ましい粒径に設定し、前記圧電体の結晶の粒径が前記結晶源を核として成長することにより、下部電極の粒径により圧電体薄膜の粒径が変動するというのを防ぎ、圧電体薄膜の結晶粒径を圧電体特性が発揮される上で好適な値にすることが可能となる。

【0086】前記結晶源を所定膜厚のチタンから構成することにより、圧電体特性をより好適な値にすることが可能となる。

【0087】前記圧電体薄膜が前記結晶源を核にして成長した結晶からなり、この結晶は面方位(100)の結晶配向を持ち、柱状の粒径0.1 $\mu$ m乃至0.5 $\mu$ mの結晶構造を持つようにすることにより、圧電体特性をさらに好適な値にすることが可能となる。

【0088】本発明のアクチュエータ、特にインクジェット式記録ヘッドは、このような圧電体薄膜素子を圧力発生源としているために、機械的変形量が大きくインク吐出圧を大きくすることが可能となる。

【0089】さらに本発明の圧電体薄膜素子の製造方法によれば、圧電特性に優れた圧電体薄膜を製造することが可能となる。

【0090】また、本発明に係わる圧電体薄膜素子によれば、製造中膜内にクラックの発生がなく、高い圧電ひずみ定数を有するとともに、下部電極との密着性が良好となる。

【0091】さらにまた、圧電体薄膜の結晶が、下部電極の結晶粒間の結晶源を核として成長するために、圧電体薄膜素子の結晶構造を好適な面方位に設定することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1に係る圧電体薄膜素子の断面図である。

【図2】実施の形態1に係る圧電体薄膜素子を構成するPZT膜の断面を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図3】図2に示すPZT膜の平面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】(a)ないし(c)は、前述した圧電体薄膜素子の製造工程を示す断面図である。

【図5】本発明に係る圧電体薄膜素子を振動子として使用したインクジェット式記録ヘッドの一つのインク溜め

部分を示す断面図である。

【図6】下部電極結晶の粒界にチタンの島状結晶を形成して圧電体薄膜結晶を成長させたことを示す模式図である。

【図7】走査型電子顕微鏡によって撮られた圧電体薄膜素子の組織図写真であって、図6(1)に対応する組織像を示すものである。

【図8】島状チタンを形成した下部電極上に圧電体薄膜PZTを成膜した場合のX線回折解析(XRD)のチャート図である。

【図9】島状チタンを形成しない場合のチャート図である。

【図10】圧電体がチタンの種結晶を核として結晶成長している第2の例を示す概念図である。

【図11】チタンの膜厚と圧電特性との関係を示す表 \*

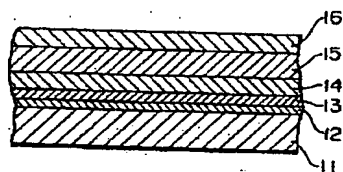
\*図。

【図12】これの特性グラフ。

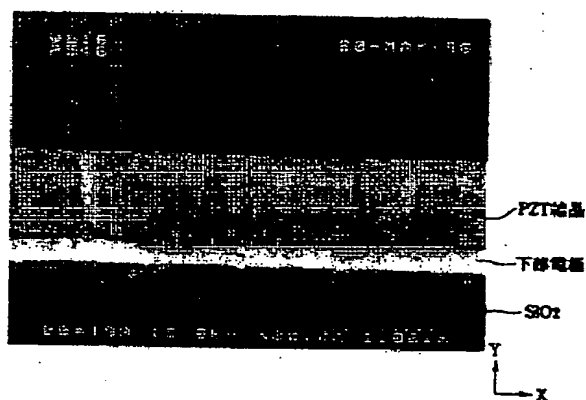
【符号の説明】

- 11、21 シリコン基板
- 12 シリコン酸化膜
- 13 チタン酸化膜
- 14、23 下部電極
- 14A チタン種結晶
- 15 PZT膜
- 16、25 上部電極
- 22 振動板
- 24 圧電体薄膜
- 26 基板
- 27 インク溜り

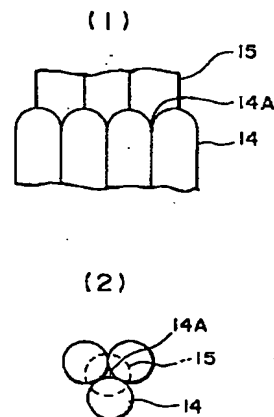
【図1】



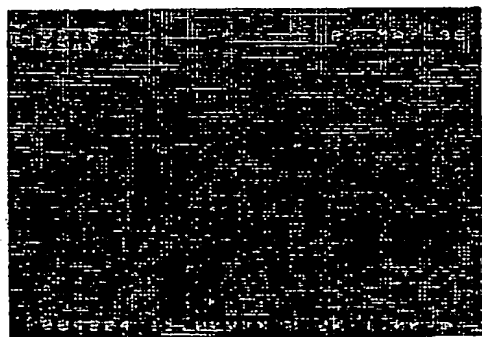
【図2】



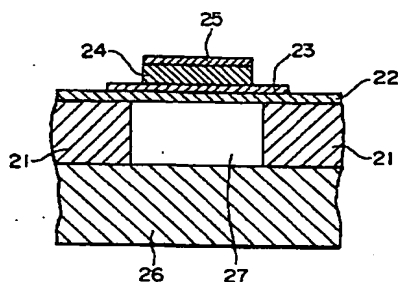
【図6】



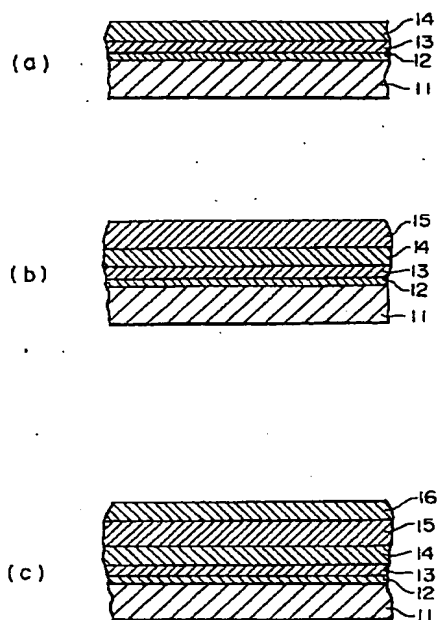
【図3】



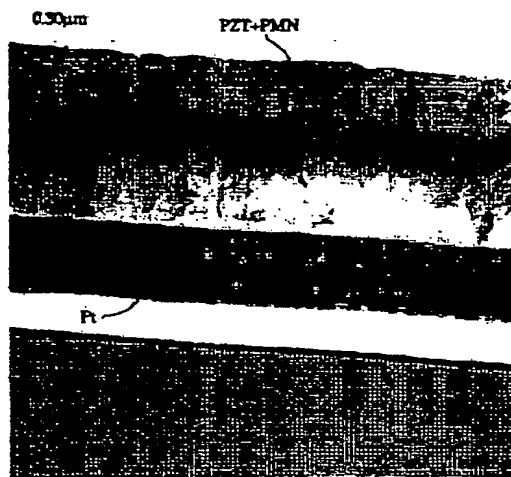
【図5】



【図4】



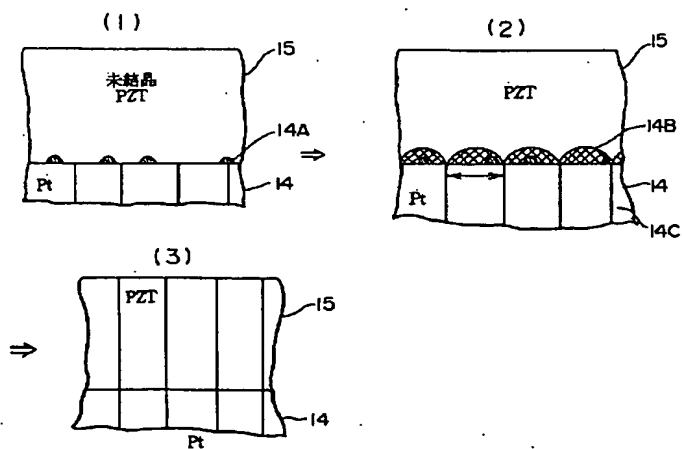
【図7】



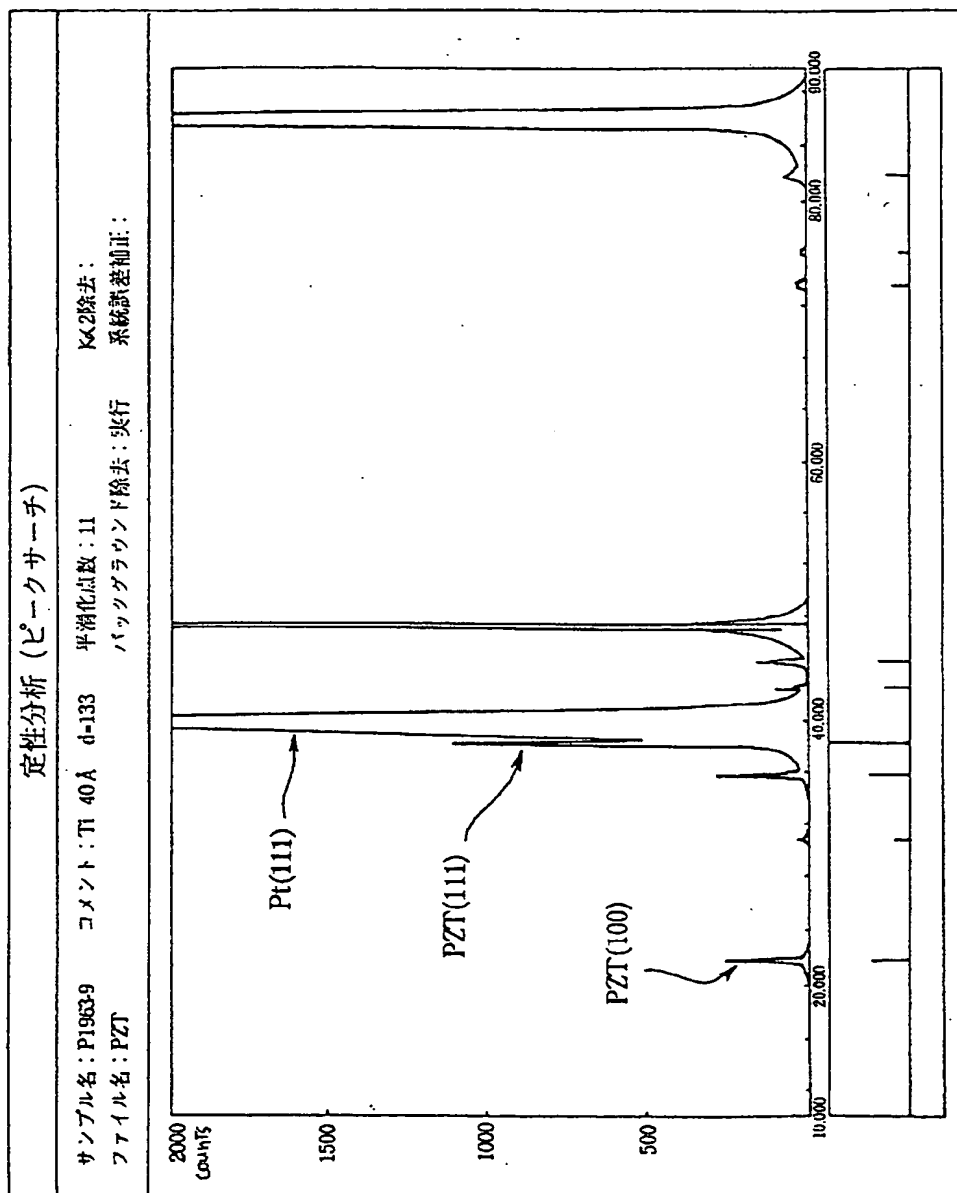
【図11】

πの厚さ(Å)	$d_{31}$	100面配向度	結晶粒径 $\mu\text{m}$
0	90	1	0.25
20	119	1	0.20
40	133	24	0.15
60	129	29	0.15
80	101	7	0.30
100	85	5	0.60

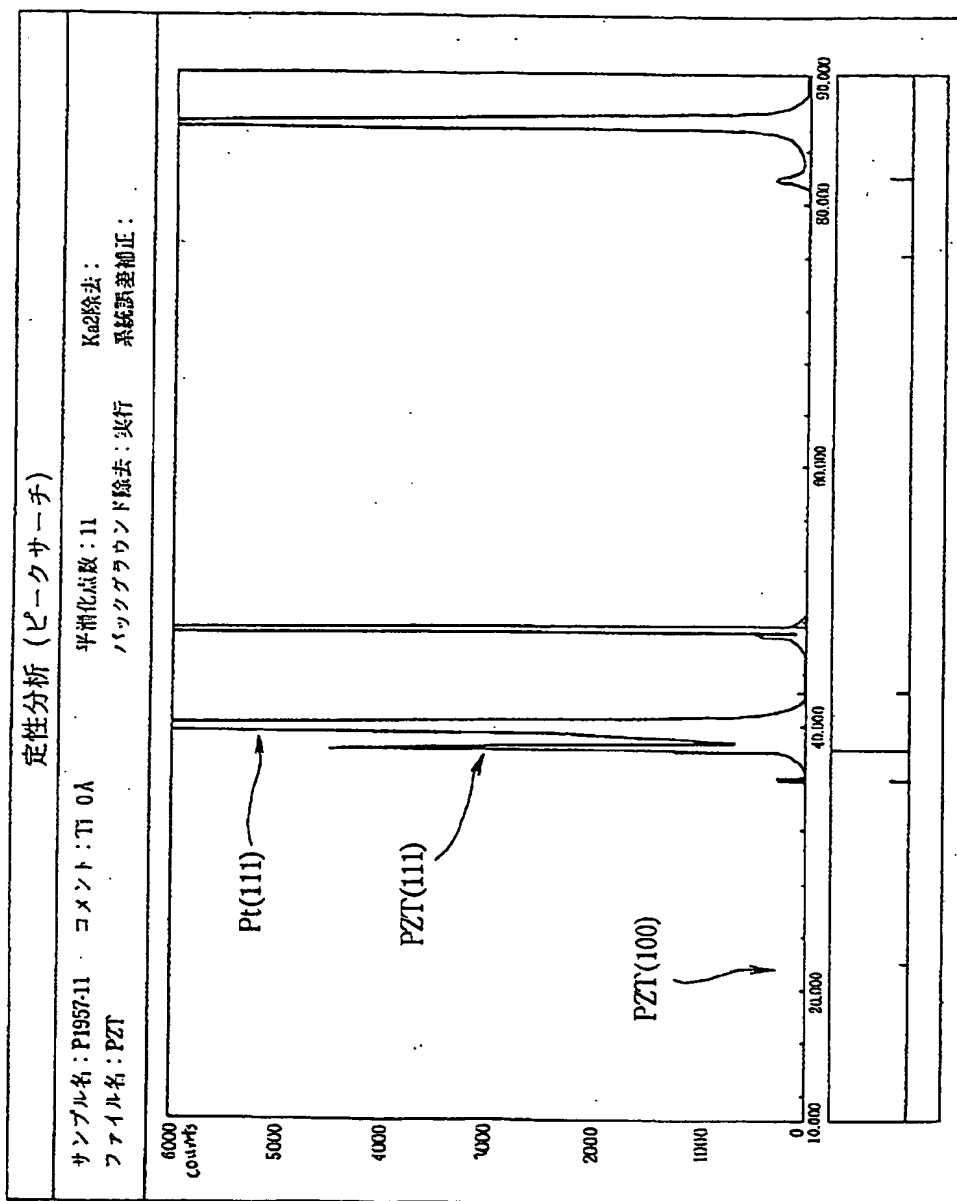
【図10】



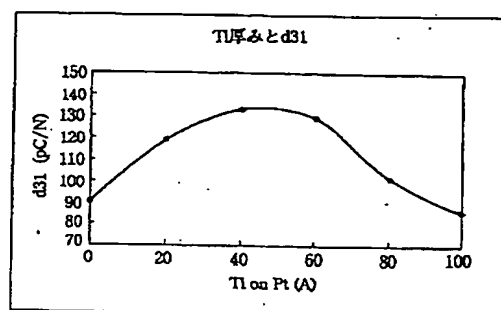
【図8】



【図9】



【図12】



【手続補正書】

【提出日】平成10年6月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多結晶体からなる圧電体薄膜と、当該圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極と下部電極と、を備えた圧電体薄膜素子であって、前記下部電極の圧電体側にこの圧電体の結晶の核となる結晶源が島状に形成されてなる圧電体薄膜素子。

【請求項2】 前記圧電体薄膜素子が100の結晶配向を持ったPZTからなり、かつ、前記下部電極が111の結晶配向を持った白金からなる請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 前記下部電極の結晶を前記圧電体薄膜が圧電特性を発揮する上で好適な粒径に設定し、前記圧電体薄膜の結晶の粒径が前記結晶源を核として成長することにより、前記下部電極の粒径とはほぼ等しいかそれ以上の値となる請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項4】 前記結晶源が前記下部電極の結晶粒上に形成されている請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項5】 前記結晶源が前記下部電極の結晶粒の粒界に形成置されている請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項6】 前記圧電体薄膜の結晶粒が前記下部電極の複数の結晶粒に跨って形成されている請求項4又は5記載の圧電体薄膜素子。

【請求項7】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項8】 前記結晶源がチタンから構成されている請求項7記載の圧電体薄膜素子。

【請求項9】 前記結晶源が前記下部電極上に40乃至60オングストロームの膜厚を持つように形成されてい

る請求項4又は5記載の圧電体薄膜素子。

【請求項10】 前記圧電体薄膜が前記結晶源を核にして成長した結晶粒からなり、この結晶粒は面方位(100)の結晶配向を持ち、柱状の粒径0.1μm乃至0.5μmの結晶構造を持つ請求項1乃至9のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子。

【請求項11】 前記請求項1乃至10のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子を機械的エネルギー源として用いたアクチュエータ。

【請求項12】 多結晶体からなる圧電体薄膜を挟んで上部電極と下部電極とを配置する工程を備えた圧電体薄膜素子の製造方法であって、前記下部電極の圧電体側にこの圧電体の結晶の核となる結晶源を島状に形成する工程を備える圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項13】 前記圧電体薄膜はゾルゲル法によって製造される請求項12記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項14】 前記圧電体薄膜は、MODプロセスによって製造される請求項12記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項15】 前記圧電体薄膜素子が複数の層から形成され、各層の間に結晶源が形成されている請求項12記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項16】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項12記載の製造方法。

【請求項17】 前記結晶源が圧電体薄膜の構成元素である請求項12記載の製造方法。

【請求項18】 インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止すると共に、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止すると共に、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなるインクジェット式記録ヘッドであって、前記圧電体薄膜素子が、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子か

らなるインクジェット式記録ヘッド。